

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035643

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl. C08F255/00
B32B 27/30
B32B 27/32
C08J 5/12
C08L 51/00
C09J151/00

(21)Application number : 09-210042

(71)Applicant : TOKUYAMA SEKIYU KAGAKU KK
SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 18.07.1997

(72)Inventor : KIMURA YOSHIO
WATANABE MASAHIRO

(54) POLYMERIZABLE COMPOSITION, ADHESIVE THEREFROM AND LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymerizable composition capable of being directly coated on the surface of a molding product and adhering thereto even by a short time light radiation without surface treatment of a plastic, especially even without a primer treatment to a polyolefin molding product, and further to obtain a laminate of the polyolefin, etc., having strong adhesive power even at a high temperature by using the composition.

SOLUTION: This polymerizable composition comprises a chlorinated polyolefin, a metal salt, a radical initiator, a compound having one or more polymerizable functional groups, water and/or an alcohol, and optionally an organic ionic coloring agent. The adhesive comprises the composition. The olefin laminate is formed by directly coating the adhesive on a polyolefin molding product without a primer, and irradiating light in a region from visual light to infrared rays.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35643

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 F 255/00		C 0 8 F 255/00	
B 3 2 B 27/30	1 0 1	B 3 2 B 27/30	1 0 1
27/32		27/32	B
C 0 8 J 5/12		C 0 8 J 5/12	
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 11 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平9-210042	(71) 出願人	390016012 徳山石油化学株式会社 山口県新南陽市開成町4980番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月18日	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
		(72) 発明者	木村 義生 山口県新南陽市開成町4980番地徳山石油化学株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 賢広 山口県新南陽市開成町4980番地徳山石油化学株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 重合性組成物、その接着剤及び積層体

(57) 【要約】

【課題】 プラスチックの表面処理をせずに、特にポリオレフィン成形体に対してはプライマー処理などがなくとも、成形体表面に直接塗布することができ、短時間の光照射によっても接着が可能な重合性組成物を提供することにある。また、この組成物を使用し、高温下でも強い接着強度を有するポリオレフィン等の積層体を提供することにある。

【解決手段】 塩素化ポリオレフィン、金属塩と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物と、水及び/またはアルコール及び必要により有機イオン性色素化合物よりなる重合性組成物。この組成物からなる接着剤及びポリオレフィン成形体にプライマーを介さずに直接に接着剤を塗布し、可視から近赤外領域の光を照射することにより形成されるポリオレフィン積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩素化ポリオレフィンと、金属塩と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を 1 つ以上有する化合物と、水及び／またはアルコールからなる重合性組成物。

【請求項 2】 塩素化ポリオレフィンと、金属塩と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を 1 つ以上有する化合物と、有機イオン性色素化合物と、水及び／またはアルコールからなる重合性組成物。

【請求項 3】 塩素化ポリオレフィンが変性したものである請求項 1 または 2 記載の重合性組成物。

【請求項 4】 酸価が 2 mg KOH / g 以上の塩素化ポリオレフィンである請求項 1 ～ 3 記載の重合性組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 の重合性組成物からなる接着剤。

【請求項 6】 接着する成形体の少なくとも一方がポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ABS である成形体を請求項 5 の接着剤を用いて接着した積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合性組成物に関するものであり、さらに詳しくは接着剤、充填剤、塗料、インクなどに利用可能な重合性組成物に関するものである。本発明の重合性組成物は特に、ポリオレフィン成形体上にプライマーを介さずに直接重合性組成物を塗布し、ポリオレフィン成形体を接着させることができる。このポリオレフィン積層体は、高温下でも強い接着力を有する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン系樹脂は、高生産で安価であり、デザインの自由度が大きく、軽量、防錆、耐薬品性、耐水性、耐衝撃性、良好な電気特性などの多くの優れた特性を有しており、自動車分野、家庭電気製品分野、コンテナー分野、包装分野、雑貨分野などに広く使用されている汎用樹脂である。特に、自動車分野では、軽量化、高級化志向などのニーズにより、例えばポリウレタンバンパーからポリプロピレンバンパーへの転換、衝撃吸収体として発泡ポリプロピレンの使用、内装部材、例えばドアトリム類やインストルメントパネルなどの ABS (アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体) 樹脂からポリプロピレン樹脂への転換などが進んでおり、家庭電気製品分野では、洗濯機用洗濯槽、冷蔵庫のトレイ部材、テレビジョンのバックカバー、スピーカーのハウジング、クーラーのハウジング、コンピュータのハウジングなどにポリプロピレンが多用されるようになってきている。しかし、ポリオレフィン系樹脂は他のプラスチック (ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂など) に比べ結晶化率が高く、非極性であるため接着、塗装、印刷が困難であるという欠点を有していた。

【0003】従来、ポリオレフィン成形体を接着、塗装、印刷しようとする、通常その成形体表面をあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などを施して成形体表面を活性化し、またはプライマーを塗布し加熱乾燥して成形体表面を活性化し、次いでこの活性化された成形体表面に接着、塗装、印刷が行われている。また、プライマーを必要としない特殊な接着剤として、粘着付与樹脂に塩素化ポリプロピレン溶液とアクリルエマルジョンを配合した接着剤が提案されている (特開平 4 - 3 2 0 4 7 4)。この接着剤は使用に当たっては 1 0 0 °C 程度に加熱している。その他 塩素化ポリオレフィンを主成分とする 2 液タイプの組成物が提案されている。それらの組成物は、水酸基含有アクリル酸エステルまたは水酸基含有メタクリル酸エステルまたはその混合物を塩素化ポリオレフィンにグラフト重合させた変性塩素化ポリオレフィンと硬化剤としてイソシアネートを使用する 2 液タイプである (特開昭 5 8 - 1 7 1 7 4、特開昭 5 8 - 1 9 4 9 5 9、特開昭 6 2 - 9 5 3 7 2、特公平 2 - 3 6 6 1 7)。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記の接着、塗装、印刷の通常の方法では、①ポリオレフィン系樹脂表面を改善するために予めコロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的表面処理が必要なこと、②プライマーを塗布し加熱乾燥させる必要があり、工程数が増すこと、③重合終了まで時間が長くなること、などの問題点があった。プライマーなしの前記の特許 (特開平 4 - 3 2 0 4 7 4) の接着剤も塗布後加熱する必要があった。また、2 液タイプのものでは使用前の組成物と硬化剤の調整が必要であること、使用後のラインの洗浄が必要であること、使用残の調整物が無駄になることなどの欠点があった。さらに自動車分野、家庭電気製品分野では、ポリオレフィン成形体を接着後高温下での強い接着力が必要とされる。本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、その目的は、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的処理、プライマー処理などの成形体の表面処理工程がなくても、成形体表面に直接接着剤、塗料、インクを塗布することが可能である重合性組成物を提供することにある。

40 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため本発明者は鋭意研究の結果、特定の重合性組成物により、従来直接接着が困難であったポリオレフィン成形体にも直接接着が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下の各項の発明からなる。

① 塩素化ポリオレフィンと、金属塩と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を 1 つ以上有する化合物と、水及び／またはアルコールからなる重合性組成物。

50 ② 塩素化ポリオレフィンと、金属塩と、ラジカル開始

剤と、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物と、有機イオン性色素化合物と、水及び／またはアルコールからなる重合性組成物。

③ 塩素化ポリオレフィンが変性したものである上記①項または②項記載の重合性組成物。

④ 酸価が2mg KOH/g以上の塩素化ポリオレフィンである上記①項～③項記載の重合性組成物。

⑤ 上記①項～④項の重合性組成物からなる接着剤。

⑥ 接着する成形体の少なくとも一方がポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ABSである成形体を上記⑤項の接着剤を用いて接着した積層体。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の重合性組成物は塩素化ポリオレフィン、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物を含む組成物において、組成物の接着性を高めるために、組成物に金属塩と水及び／またはアルコールを含めたことを特徴とする。本発明の重合性組成物は、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的処理、プライマー処理などの前処理がなくても、また熱重合のみならず、可視光または近赤外線領域の光によって重合することもできるので、例えば紫外線吸収剤を含むポリオレフィン成形体であっても、これらの紫外線吸収剤や顔料に阻害されることなく容易にかつ効果的に接着、塗装、印刷ができる利点がある。また、本発明の組成物を用いポリオレフィン成形体を接着して作成したポリオレフィン積層体は高温でも強力な接着力を有する。ここでポリオレフィン積層体としては、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、リアシートバック、ドアトリムパネルなどの自動車部品をあげることができる。ここでは、ポリオレフィン成形体としてポリプロピレンを例にとりあげているが、これらに限られるものではない。

【0007】以下、本組成物を構成する成分について詳しく説明する。本発明の組成物に用いることのできる塩素化ポリオレフィン、組成物に接着性、密着性等を付与するものであり、基本的には通常の塩素化率1.5～50重量%の塩素化ポリオレフィンが使用可能であるが、接着性を高めるにはカルボン酸、ポリオール（例えばヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレー）等により変性した塩素化ポリオレフィンが望ましく、なかでもKOHに対して酸として作用し、金属塩とイオン架橋する官能基を有するもの、特にカルボン酸変性の塩素化ポリオレフィンが一層望ましい。このカルボン酸変性の塩素化ポリオレフィンは酸価が2mg KOH/g（樹脂）以上のものが特に接着性を高める上で効果が大きい。前記のカルボン酸変性塩素化ポリオレフィンの市販品の例としては以下の商品名のものなどがある。スーパークロンS-699、スーパークロン844LM、スーパークロン822、スーパークロン892L、ハードレン13-MLJ、ハードレン14-MLJ、ハードレンB-1

3MLJ、ハードレンCY-9020A、ハードレンCY-9122T、ハードレンCY-9122P。上記において、スーパークロンは日本製紙社製、ハードレンは東洋化成工業社製である。

【0008】本組成物に用いることができる金属塩は、塩素化ポリオレフィンとイオン架橋を生成するものであればいずれの金属塩でも使用できる。金属塩の例としては以下のものがある。水酸化リチウム、酸化リチウム、水酸化ナトリウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化カドミウム。これらの内から単独でも、または2種類以上を組み合わせても用いることができる。

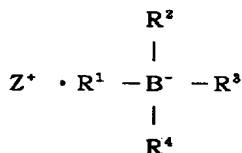
【0009】本発明の組成物に用いることのできるラジカル開始剤は、基本的には熱あるいは光によってラジカルを発生するものであれば良い。このようなラジカル開始剤には有機アゾビス化合物、有機過酸化物、有機ホウ素化合物などがある。これらの内から単独でも、または2種類以上を組み合わせても用いることができる。本発明に好適に用いることのできる有機アゾビス化合物の例としては、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス〔2-（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル〕などを挙げることができる。

【0010】本発明に好適に用いることのできる有機過酸化物の例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス（ターシャリーヘキシルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（ターシャリーヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）シクロドデカン、2, 2-ビス（ターシャリーブチルパーオキシ）ブタン、ノルマルブチル-4, 4-ビス（ター

シャリーブチルパーオキシシ) バレレート、2, 2-ビス (4, 4-ジターシャリーブチルシクロヘキシル) プロパン、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、 α , α' -ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキセン、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキシン-3、イソブチルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス (4-ターシャリーブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、ビス (ターシャリーブチルパーオキシ) イソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ (ターシャリーブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどを挙げることができる。

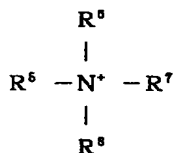
【0011】本発明に好適に用いることができる有機ホウ素化合物としては、次の一般式 (1) に示すものである。

一般式 (1) :



[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、それぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよく、 Z^+ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたは

一般式 (2) :



(式中、 R^5 , R^6 , R^7 , R^8 は水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリサイクリック基、ヘテロサイクリック基、またはアリル基から選ばれる基であり、そ

れぞれ同じであっても異なってもよく、また2個以上が結合して環状構造を形成してもよい) で表されるアンモニウムイオンである]。

【0012】一般式 (1) の有機ホウ素化合物の例としては、テトラメチルアンモニウム n -ブチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -オクチルトリアニシルホウ素、テトラメチルアンモニウム

n -オクチルトリフェニルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -ブチルトリトリルホウ素、テトラメチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -オクチルトリアニシルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -オクチルトリフェニルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルシリルホウ素、テトラエチルアンモニウム n -ブチルトリトリルホウ素、テトラエチルアンモニウム テトラ n -ブチルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n -ブチルトリアニシルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n -ブチルトリアニシルホウ素、トリメチル水素アンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラ水素アンモニウム n -ブチルトリアニシルホウ素、テトラ水素アンモニウム テトラフェニルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウム n -ブチルトリアニシルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウム n -ブチルトリトリルホウ素、テトラ n -ブチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルシリルホウ素、ナトリウム n -ブチルトリフェニルホウ素、ナトリウム n -ブチルトリトリルホウ素、ナトリウム テトラフェニルホウ素、カリウム n -ブチルトリフェニルホウ素、カリウム n -ブチルトリトリルホウ素、カリウム テトラフェニルホウ素などを挙げることができる。

【0013】本発明に用いることのできる重合可能な官能基一つ以上を有する化合物は、基本的には前記のラジカル開始剤によりラジカル重合できる化合物であればいずれのものも使用できるが、その中でエチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましく、とりわけ分子中に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。本発明に好適に用いることのできる分子内に少なくとも1個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルア

クリレート。テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、アクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、インドシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノメチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノメチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ノニルフェノキシエチルメタクリレート、テトラエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、デカエチレングリコール-4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオ-

ルジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマー [商品名: U-4HA、U-6HA、U-200AX、U-340AX、U-324A、U-1084A、U-15HA、U-6LPA (新中村化学社製)、EB220、EB1290K (ダイセル・ユーシービー社製) など] を挙げることができる。

【0014】本発明に用いることができる水及び/またはアルコールは、金属塩を溶解し、塩素化ポリオレフィンに対する金属塩のイオン架橋を均一に行う作用をすると共に、組成物がゲル化することを防ぐために添加するものである。そのため組成物を塗布後乾燥する時に留去できるものが好ましい。その例としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどを挙げることができる。

【0015】本発明の重合性組成物は上記の各成分からなり、加熱により、あるいは光によっても重合が可能である。光による重合では上記の成分からなる組成物に光により増感する有機イオン性色素化合物を添加することが好ましい。有機イオン性色素化合物を添加した場合、ラジカル開始剤として前記した有機ホウ素化合物または有機アゾビス化合物を用いることが好ましい。光により有機イオン性化合物が増感し、それが有機ホウ素化合物または有機アゾビス化合物を容易にラジカル化することができる。有機イオン性色素化合物としては有機カチオン性のものと有機アニオン性のものがあるが、いずれも使用可能である。

【0016】前者の代表的なものはポリメチン系色素化合物、ジフェニルメタン系色素化合物、トリフェニルメタン系色素化合物であり、後者の代表的なものはアゾ系色素化合物である。本発明の組成物にはこれらの群から適宜選択したものを、単独でも、または2種類以上を組み合わせても用いることができる。本発明の目的に使用

しうる前記の有機イオン性色素化合物の例は、例えば大河原編「色素ハンドブック」講談社、147～233頁、345～417頁などに記載されている。本発明の目的に特に好適な有機イオン性色素の例を、その最大吸収波長(λ_{max})と共に表1に挙げる。ただし、本発明がこれらの色素に限定されるものではないことは言うまでもない。表1の化合物は以下の通り。

(1) 1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素

(2) 1, 1, 5, 5-テトラキス-(4-ジエチルアミノフェニル)ペンタジエニリウム パラトルエンスルホン酸

(3) クリスタルバイオレット

(4) ローダミンB

(5) メチレンブルー

(6) コンゴレッド

【0017】

【表1】

10

記号	構造式	λ_{max} (nm)
(1)		$n=1$ 820
(2)		$n=1$ 820
(3)		590
(4)		543
(5)		665
(6)		497

【0018】本発明の組成物において、塩素化ポリオレフィンと金属塩とラジカル開始剤と重合可能な官能基1つ以上を有する化合物と水または／及びアルコールの配合割合は、特に限定されるものではないが、塩素化ポリオレフィン100重量部（固形分）当たり、金属塩が0.01～20重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1～10重量部の範囲、ラジカル開始剤が0.05～20重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1～10重量部の範囲内、重合可能な官能基1つ以上を有する化合物が5～200重量部の範囲内、さらに好ましくは10重量部～100重量部の範囲内、水及び／またはアルコールが0.5～3000重量部の範囲内、さらに好ましくは2～1500重量部内である。また有機イオン性化合物を含める場合は塩素化ポリオレフィンの固形分100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.25～5重量部である。

【0019】本発明の重合性組成物は高温下でも強い接着性を示すが、その理由は以下のように考えられる。金属塩の添加により、①塩素化ポリオレフィンが経時的に分解して発生する塩化水素を吸着し、接着剤の劣化を防ぐこと、②脱離した塩素原子と置換して塩素化ポリオレフィンの分解を防ぐこと、③置換した金属を介して塩素化ポリオレフィンが架橋することにより熱安定性が向上するため高温下でも強い接着性が得られる。また、酸価が2mg KOH/g以上の塩素化ポリオレフィンに対しては、上記の作用の他に、④金属塩が酸価を示す置換基とイオン結合しイオン架橋をすることにより耐熱性が向上するため高温下でも強い接着性が得られる。水、またはアルコールの添加は、①金属塩の上記の反応を促進する効果があること、②イオン架橋により接着剤がゲル化するのを防ぐ作用があり保存安定性を向上させる効果がある。

【0020】本発明の重合性組成物には必要に応じて顔料、紫外線吸収剤、増粘剤、チキソトロピー剤、沈殿防止剤、つや消し剤、軟化剤、酸化防止剤、エラストマー、タックファイヤー、有機アミン化合物、溶剤などを添加することができる。本発明の組成物の重合は、光重合の場合でも、可視光または近赤外光を用いるので、紫外線吸収剤が配合されていてもこれによって重合が阻害されることはない。上記の成分を混合、攪拌して組成物とする。これを保存するには日光等を遮断した状態にしておけば良い。本発明の重合性組成物は、スクリーン印刷、平版印刷、凸版印刷、金属表面加工、インク、塗料、接着剤、パテなどの充填剤（封孔剤）などの用途に使用できる。これらの用途が適用される材料、製品としては合成樹脂成形体、鋼等の金属、ガラス等のセラミックス、その他特に制限なく、またこれらがガラス繊維、金属繊維、炭素繊維などによって強化されていても良い。合成樹脂成形体には、その他フィラー（タルク、シリカゲル、アルミナ、炭酸カルシウムなど）、酸化防止

剤、軟化剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、色素、顔料などの添加剤を含んでも良い。これらの材料、製品の形状としては、板、フィルム、シート、テープ、クロス等各種の形状のものが使用できる。

【0021】本発明の組成物は上記のように各種の成形体等に適用できるが、なかでも従来直接接着等が困難であったポリオレフィン成形体、塩素化ポリオレフィンと親和性が高い塩化ビニル成形体及びABS（アクリロブタジエンスチレン共重合体）成形体に好適に用いられ、例えば接着剤としてはこれらの成形体を少なくとも一方に有する材料の接着剤として特に有効である。本発明の重合組成物は、光重合の場合、可視光または近赤外線領域の光を照射すれば高感度に重合するため、光源としては、白熱球、ハロゲン球、キセノン球、クリプトン球、蛍光灯、LED、太陽光などがいずれも使用可能である。光強度や照射時間は、被着部の光透過度、接着層の光感度、厚みなどを考慮して実験的に決定される。本組成物は、コロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理等の物理的、化学的処理表面やプライヤー処理を必要とせず、また重合に際して光重合反応に多く用いられる紫外線を用いないので、工数・設備及び保安対策が軽微ですむ利点を有する。本発明の重合性組成物はまた熱によっても重合する。その加熱の温度は80～100℃程度にすればよい。

【0022】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。下記の実施例で用いる成分の名称（商品名）と内容を以下に示す。

- 30 カルボン酸変性塩素化ポリオレフィン：
 スーパークロンS-699（塩素化率2.7%、酸価20mg KOH/g、固形分40重量%のトルエン/酢酸ブチル=80/20溶液）
 スーパークロン892L（塩素化率22%、酸価19mg KOH/g、固形分20重量%のトルエン溶液）
 スーパークロン842LM（塩素化率20%、酸価30mg KOH/g、固形分20重量%のトルエン溶液）
 ハードレンCY-9122P（塩素化率21%、酸価37mg KOH/g、固形分25重量%のトルエン溶液に調整した）
 40 プラスチック成形体：
 プロピレンブロックコポリマーのポリプロピレン（日本ポリオレフィン社製、MK-459B、以下、「MK459B」と記す）
 片側ポリ塩化ビニルコーティング発泡ポリプロピレン（東レ社製ポリプロピレンペフ、以下「PPF」と記す）
 光源：
 赤外線ランプ（IR100V375WH、東芝ライテック社製、以下「IRランプ」と記す）
 50

【0023】粘着性及び接着性評価

前記の各成分を混合し、以下に示す実施例の接着剤組成物を製造した。各実施例の組成物を用い、前記PPF成形体にプロピレン成形体MK459Bを接着し（PPFの発泡ポリプロピレン側を接着）、光重合した後接着性試験を行った。各組成物0.08gを長さ12.5cm、幅2.5cm、厚さ2mmのプロピレン成形体の試験片の一端から4cm×2.5cmの部分に塗布し、80℃で2分間乾燥後5分間室温に放置した。これに上記試験片と同じ長さ及び幅で、厚さが3mmのPPF試験片を130℃で10分間加熱して重ね、0.5kg/cm²の圧力で10秒間圧着した。圧着後3分間室温に放

(実施例1)

成分	添加量 (重量部)
スーパークロンS-699 (塩素化ポリオレフィン)	100
酸化マグネシウム (金属塩)	1.6
酸化亜鉛 (金属塩)	1.0
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル ホウ素 (ラジカル開始剤)	1.6
トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デカニルアクリレート (重合性化合物)	15
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
水	0.2
エタノール (アルコール)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	0.4

(配合量は前記溶剤を含む。以下同じ。)

【0025】

(実施例2)

成分	添加量 (重量部)
スーパークロン892L (塩素化ポリオレフィン)	100
酸化マグネシウム (金属塩)	1.6
酸化亜鉛 (金属塩)	1.0
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル ホウ素 (ラジカル開始剤)	1.6
ジシクロペンテニルアクリレート (重合性化合物)	15
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
水	0.2
エタノール (アルコール)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル) ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	0.4

【0026】

(実施例3)

成分	添加量 (重量部)
ハードレンCY-9122P (塩素化ポリオレフィン)	100
酸化マグネシウム (金属塩)	1.6
酸化亜鉛 (金属塩)	1.0
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル ホウ素 (ラジカル開始剤)	1.6
ジシクロペンテニルアクリレート (重合性化合物)	15

置した。放置後ポリプロピレン成形体側10cmの距離からIRランプの光を3分間（色素を含まない実施例6は6分間）照射し、組成物を光重合させ、接着性試験片に供した。接着性試験は上記の試験片の接着剤が塗布されていない部分のPPF片を90°に折り曲げ（他方のポリプロピレン成形体に対し垂直方向）、折り曲げ片に200gの荷重を温度80℃で24時間までかけた時の剥れの程度を測定した。その結果を表2に示す。また温度80℃での180°剥離接着強さ（引っ張り速度は20cm/min）をJIS K6854に準じて測定した。その結果を表2に示す。

【0024】

15	16
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
水	0.2
エタノール (アルコール)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル)	0.4
ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	

【0027】

(実施例4)

成分	添加量 (重量部)
スーパークロン892L (塩素化ポリオレフィン)	100
酸化マグネシウム (金属塩)	1.6
酸化亜鉛 (金属塩)	1.0
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル ホウ素 (ラジカル開始剤)	0.8
ラウロイルパーオキサイド (ラジカル開始剤)	1.2
ジシクロペンテニルアクリレート (重合性化合物)	15
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
水	0.2
エタノール (アルコール)	100
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル)	0.4
ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	

【0028】

(実施例5)

成分	添加量 (重量部)
ハードレンCY-9122P (塩素化ポリオレフィン)	100
酸化マグネシウム (金属塩)	1.6
酸化亜鉛 (金属塩)	1.0
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル ホウ素 (ラジカル開始剤)	0.4
2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)	2.0
ジシクロペンテニルアクリレート (重合性化合物)	15
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
水	0.4
エタノール (アルコール)	75
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル)	0.4
ペンタジエニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	

【0029】

(実施例6)

成分	添加量 (重量部)
スーパークロン892L (塩素化ポリオレフィン)	100
酸化マグネシウム (金属塩)	0.8
酸化亜鉛 (金属塩)	0.5
パーロイルL (ラジカル開始剤)	2
イソボルニルアクリレート	20
水	0.5
エタノール	100

【0030】

(比較例1)

成分	添加量 (重量部)
スーパークロンS-699 (塩素化ポリオレフィン)	100
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル	1.6

17	18
ホウ素 (ラジカル開始剤)	
トリシクロ [5. 2. 1. 0 ^{2.6}] デカニルアクリレート	15
(重合性化合物)	
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル)	0. 4
ペンタジェニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	

【0031】

(比較例2)

成分	添加量 (重量部)
スーパークロン892L (塩素化ポリオレフィン)	100
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル	1. 6
ホウ素 (ラジカル開始剤)	
ジシクロペンテニルアクリレート (重合性化合物)	15
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル)	0. 4
ペンタジェニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	

【0032】

(比較例3)

成分	添加量 (重量部)
ハードレンCY-9122P (塩素化ポリオレフィン)	100
テトラn-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル	1. 6
ホウ素 (ラジカル開始剤)	
ジシクロペンテニルアクリレート (重合性化合物)	15
アクリロイルモルホリン (重合性化合物)	18
1, 1, 5, 5-テトラキス- (4-ジエチルアミノフェニル)	0. 4
ペンタジェニリウム n-ブチルトリフェニルホウ素 (色素)	

【0033】

【表2】

	接着性試験 (剥れた部分の長さ)	180° 剥離接着強度 (kgf/2. 5cm)
実施例1	2mm	PPFの材料破壊
" 2	3mm	PPFの材料破壊
" 3	3mm	PPFの材料破壊
" 4	2mm	PPFの材料破壊
" 5	4mm	PPFの材料破壊
" 6	4mm	PPFの材料破壊
比較例1	30mm	1. 0 (接着剤の凝集破壊)
" 2	32mm	0. 9 (接着剤の凝集破壊)
" 3	35mm	0. 7 (接着剤の凝集破壊)

【0034】実施例1～6は、酸化が2mg KOH/g以上の塩素化ポリオレフィン、金属塩と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物と、水及び/またはアルコールからなる重合性組成物である。表2は、これらいずれの実施例においても短時間の照射によりポリプロピレン成形体に対して、表面処理をせずに、温度80℃の環境でもポリプロピレン成形体に対して強い接着性を有していることを示している。また、

これらいずれの実施例においても温度80℃の環境でPPFの材料破壊であり、ポリプロピレン成形体に対して強い剥離強度を有していることを示している。

【0035】

【発明の効果】本発明の重合性組成物は、塩素化ポリオレフィンと、金属塩と、ラジカル開始剤と、重合可能な官能基を1つ以上有する化合物と、水及び/またはアルコール及び必要により有機イオン性色素化合物を含むも

のであるので、プラスチック成形体に対して、表面処理をせずに直接塗布することができ（特にポリオレフィン成形体に対してはコロナ放電、プラズマ処理、ガス炎処理及び薬品処理などの物理的、化学的処理、プライマー処理などの成形体の表面処理をせずに成形体表面に直接塗布することができ）、短時間の光照射によっても接着することができる。また、この重合性組成物を用いて接着し、形成したポリオレフィン積層体は高温下でも強い接着強度を有する。また従来の 2 液タイプとは異なるた

め接着剤の調整の煩雑さ、ライン洗浄の煩雑さを廃すこともできるため、作業の効率化と工程の簡略化がはかれる。また、本発明の重合性組成物は光重合性であっても紫外線を用いないのでプラスチック成形体に紫外線吸収剤が含まれていても、紫外線重合が行えない材料に対しても適用できる。本発明はポリオレフィン成形体に対して表面処理なしで重合接着などが可能であるが、もちろん表面処理したポリオレフィン成形体であっても良いことはいうまでもない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 J 151/00

識別記号

F I

C 0 9 J 151/00